

POLYESTER COMPOSITION AND FILM

Patent number: JP6322243
Publication date: 1994-11-22
Inventor: NIINUMADATE HIROSHI; others: 02
Applicant: TORAY IND INC
Classification:
- **international:** C08L67/02; C08J5/18; C08K3/22
- **european:**
Application number: JP19930113353 19930514
Priority number(s):

Abstract of JP6322243

PURPOSE: To obtain a polyester compsn. which gives a film excellent esp. in resistances to abrasion and scratch by incorporating a specific particulate aluminum hydroxide into the compsn.

CONSTITUTION: A particulate aluminum hydroxide represented by the formula (wherein n is a positive number) having a secondary particle size lower than 1μm is incorporated into a polyester. Examples of the aluminum hydroxide are boehmite, pseudoboehmite, and diaspose. The compsn. is prep'd. by dispersing the aluminum hydroxide in a glycol used as a starting material of the polyester and adding the resulting slurry to the reaction system for producing the polyester or by mixing the aluminum hydroxide into a molten polyester. Pref. 0.01-10 pts.wt. the aluminum hydroxide is contained in 100 pts.wt. the polyester.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322243

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 L 67/02

C 08 J 5/18

C 08 K 3/22

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

K J R

C F D 9267-4F

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-113353

(22)出願日

平成5年(1993)5月14日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 新沼館 浩

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72)発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72)発明者 鈴木 勝

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(54)【発明の名称】 ポリエステル組成物およびフィルム

(57)【要約】

【構成】 2次粒子径が1μm未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物およびフィルム。

【効果】 フィルムに成形した場合、磁気記録媒体用途などにおいて耐摩耗性、耐スクラッチ性に優れている。

(2)

特開平6-322243

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】2次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物。

【請求項2】請求項1に記載されたポリエステル組成物からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フィルム、繊維等の成形品を製造するためのポリエステル組成物に関するものであり、また、特に耐摩耗性および耐スクラッチ性（傷が付きにくい性質のこと）に優れたフィルムを得るのに適したポリエステル組成物およびフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】一般にポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは優れた力学特性、化学特性を有しており、フィルム、繊維などの成形品として広く用いられている。

【0003】しかしながら、ポリエステルは成形品に加工する際に、滑り性不足のため生産性が低下するという問題があった。このような問題を改善する方法として、従来よりポリエステル中に不活性粒子を分散せしめ、成形品の表面に凹凸を付与する方法が行われている。例えば、特開昭52-86471号公報では比表面積の規定された無機粒子、特開昭59-171623号公報では $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の球形のコロイダルシリカを用いる方法、特開平4-220454号では不活性粒子をリン化合物で処理する方法が提案されている。これらの方法は滑り性の問題解決には有效であるが、成形品とした場合には耐摩耗性、耐スクラッチ性を満足すべきレベルとすることはできない。

【0004】成形品、例えば磁気テープ用フィルムの耐摩耗性が低い場合、磁気テープの製造工程中にフィルムの摩耗粉が発生しやすくなり、磁性層を塗布する工程で塗布抜けが生じ、その結果、磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）などを引き起こす。また、磁気テープを使用する際は多くの場合、記録、再生機器などと接触しながら走行させるため、接触時に生じる摩耗粉が磁性体上に付着し、記録、再生時に磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）を生じる。

【0005】そして成形品、例えば磁気テープ用フィルムの耐スクラッチ性が低い場合、磁気テープの製造工程中で異物が発生し、容易にフィルム表面上に傷を作り、その結果、磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）などを引き起こしたり、磁気テープ高速走行時にフィルム表面に容易に傷を作る。

【0006】すなわち、磁気テープ用フィルムは、磁気テープ製造工程においてもまた磁気テープとして使用する場合においても、滑り性とともに耐摩耗性、耐スクラッチ性を有することが必要である。

10

20

30

40

50

【0007】従来からこれらの問題を解決すべく、特殊な粒子を使用する方法や不活性粒子の表面処理の検討がなされており、例えば、前者では特開昭62-172031号公報（シリコン粒子）、特開平2-129230号公報（デルタ型酸化アルミニウム粒子）など、また後者については特開昭63-221158号公報や特開昭63-280763号公報（コロイダルシリカ粒子表面をグリコール基で改質する）、特開昭63-312345号公報（コロイダルシリカ粒子表面をカップリング剤で改質する）、特開昭62-235353号公報（炭酸カルシウム粒子をリン化合物で表面処理する）などが提案されている。また、コンデンサ用途などにおいても滑り特性の改良のために $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の水酸化アルミニウム粒子等が提案されている（特開昭57-162721）が、これらの粒子を用いても、いまだ耐摩耗性、耐スクラッチ性の改良効果は不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記した従来技術の欠点を解消し優れたフィルム、繊維等の成形品を得ることができるポリエステル組成物を提供することにある。また、特に耐摩耗性および耐スクラッチ性に優れているフィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、2次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物およびフィルムによって達成できる。

【0010】本発明における水酸化アルミニウム粒子とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （n：正数）の組成式で表される化合物からなる粒子であり、アルミニウム水酸化物、酸水酸化物、ゲル状水和物などとして知られている。本発明で用いることのできる水酸化アルミニウムは、結晶性のものとしてギブサイト、バイヤライト、ノルドストラントサイト、ペーマイト、ダイアスポア、トーダイト等がある。その他、擬ペーマイト等の非晶質あるいは、結晶性の低いものであってもよい。これらの中でもペーマイト、擬ペーマイト、ダイアスポア等、熱的に安定なため好ましい。さらにペーマイトまたは擬ペーマイトの結晶からなる粒子は、耐スクラッチ性に非常に優れ特に好ましい。この理由は不明であるが、この結晶構造を有する粒子がポリエステルとの親和性が特に高いためではないかと考えられる。また、組成式中の水の量を示すnは0.2以上が好ましく0.8以上がさらに好ましい。

【0011】これらの水酸化アルミニウムの製造方法は、例えばボーキサイトからバイヤー法（アルミニ酸ナトリウムの加水分解）によりギブサイトが得られ、さらに水熱処理によってペーマイトを得ることができる。また、ギブサイト、ペーマイト、ダイアスポア等は天然物としても得ることができる。擬ペーマイトは非晶質のア

(3)

特開平6-322243

3

ルミナゲルの加熱等の方法で得ることができる。

【0012】本発明の水酸化アルミニウム粒子は、単一種の結晶構造であってもよく、また二種以上の結晶構造の混合物であっても構わない。

【0013】水酸化アルミニウム粒子の形状は、球状、針状、纖維状、棒状、柱状、不定形など特に限定されないが、針状、纖維状、棒状、柱状のものは特に耐スクラッヂ性が良好となり好ましい。粒子の大きさは、一次粒子の最大長さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることがフィルムにした時に粗大突起が生成しにくいため好ましく、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。また特に針状粒子の場合は、粒子の長軸が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満で、かつ長軸/短軸の軸比が3以上好ましくは5以上のものである（ここで長軸とは透過型電子顕微鏡で観察される粒子の平面図について、輪郭に接する最長間隔の二つの平行線間の長さ、短軸とは粒子の平面図について、輪郭に接し、長軸を決する平行線に直角方向の平行線間の長さを表す。）。

【0014】このような粒子はポリエステル中では凝集を引き起こしているが、フィルム中での該粒子の二次粒子径は、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとフィルム表面に粗大な突起が発生し耐削れ性が悪化するので好ましくない。

【0015】なお、ここでいう二次粒子径とは、透過型電子顕微鏡で粒子を1000個観察した際の円相当平均径である。

【0016】水酸化アルミニウム粒子の含有量としては、ポリエステル100重量部に対して $0.01\sim 1.0$ 重量部が好ましく、さらには $0.1\sim 5$ 重量部が好ましい。

【0017】本発明におけるポリエステルとは、フィルムを成形し得るものならばどのようなものでもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートあるいはポリエチレン-1、2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4、4'-ジカルボキシレートがあげられる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートが特に好ましい。

【0018】これらのポリエステルには、共重合成分として、アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリブロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-(β-オキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体などを共重合してもかまわない。

【0019】また該ポリエステルには、本発明の目的を

4

阻害しない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤等が含まれていてもよい。

【0020】本発明のポリエステル組成物は、例えば水酸化アルミニウム粒子をポリエステルの出発原料であるグリコールを溶媒として混合攪拌して分散スラリーとし、ポリエステルの反応系に添加する製造方法などで得ることができる。なお、この際の処理方法は攪拌によらずとも、例えば、超音波などによっても構わなく、また、サンドグラインダなどの媒体型ミルを用いても構わない。また、分散性およびポリエステルとの親和性を向上させるため、粒子スラリー等に、界面活性剤、アミン化合物、アンモニウム化合物、リン化合物、水溶性高分子等をあらかじめ添加してもよい。

【0021】ポリエステルへの配合にあたっては、上記した重合反応系に直接添加する方法以外にも、例えば、水酸化アルミニウム粒子を溶融状態のポリエステルへ練り込む方法などでも可能である。前者の重合反応系に添加する際の添加時期は任意であるが、エステル交換反応前から重縮合反応の減圧開始前までの間が好ましい。後者の練り込みの場合は、粒子を乾燥してポリエステルに練り込む方法でもスラリー状態で減圧しながら直接練り込む方法でも構わない。

【0022】本発明のポリエステルフィルムは例えば次のような方法によって製造することができる。

【0023】重合反応で得られたポリエステルのペレットを十分乾燥した後ただちに押出機に供給する。このペレットを $260\sim 350^\circ\text{C}$ で溶融し、ダイよりシート状に押し出しキャスティングロール上で冷却、固化させて未延伸フィルムを得る。次に、この未延伸フィルムを二軸延伸するのが好ましい。延伸方法としては逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法、あるいはこのように二軸に延伸したフィルムを再度延伸する方法などを用いてもよい。ポリエステルの組成にもよるが、磁気記録媒体用フィルムとして十分な弹性率を得るには最終的な延伸面積倍率(縦倍率×横倍率)を6倍以上とすることが好ましい。

【0024】またフィルムの熱収縮率を小さく保つため $150\sim 260^\circ\text{C}$ の温度範囲で $0.1\sim 60$ 秒程度の熱処理を行なうことが好ましい。

【0025】本発明のフィルムは、単層フィルムとして、また積層フィルムとしても用いられる。積層フィルムの場合、少なくとも一表面を構成するフィルムとして、本発明のフィルムを用いると、フィルム表面の耐摩耗性、耐スクラッヂ性が良好となるので好ましい。フィルムの積層方法としては溶融共押出しなど公知の方法を用いることができる。

【0026】積層フィルムにおける一表面を構成する本発明のフィルム(以下、積層部ともいう)の厚さは、含有する水酸化アルミニウム粒子の二次粒子径に対して $0.1\sim 20$ 倍にすることが、フィルム表面の平坦性、易滑性が特に良好となり好ましい。

(4)

特開平 6 - 3 2 2 2 4 3

5

【0027】また、積層部の水酸化アルミニウム粒子の含有量は、0.01～10重量部が好ましく、特に0.1～5重量部が好ましい。

【0028】またさらに走行性などが要求される場合には、水酸化アルミニウム以外の無機粒子や有機粒子を併用することが好ましい。

【0029】このような粒子としては、バテライト、カルサイト、アラゴナイト等の結晶構造を有する天然または合成の炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、リン酸カルシウム、酸化ジルコニウムなどの無機粒子やシリコーンレジン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体、エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体などの架橋高分子粒子が挙げられる。

【0030】併用する粒子の大きさは、一次粒子径が0.01～3μmであることが好ましく、ポリエステル100重量部に対して0.001～5重量部含有するこ10とが好ましい。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

【0032】(1) 水酸化アルミニウム粒子の一次粒子径の評価

水酸化アルミニウム粒子をコロジオン膜に固定し、透過型電子顕微鏡を用いて粒子を観察する。粒子1000個を測定し、その数平均径(μm)を求めた。

【0033】(2) 水酸化アルミニウム粒子の二次粒子径の評価

フィルムから、0.2μm厚みの超薄切片にカッティング後、透過型電子顕微鏡で観察し、凝集状態の二次粒子1000個の円相当数平均径(μm)で評価した。

【0034】(3) 固有粘度

25℃でオルトクロロフェノール中、25℃で測定した値である。

【0035】(4) フィルム平均表面粗さの評価

得られたポリエステル組成物を通常の方法で二軸延伸フィルムとし、JIS B 0601に準じサーフコム表面粗さ計を行い、針径2μm、荷重70mg、測定基準長0.25mm、カットオフ0.08mmの条件下で中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

【0036】(5) 耐摩耗性

フィルムを細幅にスリットしたテープ状ロールを、ステンレス鋼SUS-304製ガイドロールに一定張力で高速、長時間擦り付け、ガイドロール表面に発生する白粉量によって次のようにランク付けした。

A級……白粉発生まったくなし

B級……白粉発生少量あり

C級……白粉発生やや多量あり

D級……白粉発生多量あり

6

【0037】(6) 耐スクラッチ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものを、テープ走行性試験機を使用してガイドpin(表面粗さ: Raで0.1μm)上を走行させる(走行速度1,000m/分、走行回数15パス、巻き付け角60°、走行張力6.5g)。この時、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2.5μm以上の傷がテープ幅あたり2本未満はA級、2本以上3本未満はB級、3本以上10本未満はC級、10本以上はD級とした。

【0038】実施例1

一次粒子が針状で長軸50nm短軸5nmのベーマイト粒子を10重量部、エチレングリコール90重量部を含むスラリーを、常温下30分間超音波分散処理し、水酸化アルミニウム粒子/エチレングリコールスラリー(A)を調製した。

【0039】他方、ジメチルテレフタート100重量部、エチレングリコール64重量部に触媒として酢酸マグネシウム0.06重量部を加えてエステル交換反応を行った後、反応生成物に先に調製したスラリー(A)

と、触媒の三酸化アンチモン0.03重量部および耐熱安定剤としてトリメチルホスフェート0.03重量部を加え、重縮合反応を行い、ベーマイトとして3重量部含有する固有粘度0.615のポリエチレンテレフタート組成物(Y)を得た。

【0040】このポリエチレンテレフタート組成物(Y)と、(Y)と同様にして重合した平均粒子径0.5μmの合成炭酸カルシウム粒子を含む固有粘度0.620のポリエチレンテレフタート組成物(Z)とを、チップブレンドした後、290℃で溶融、押し出しし、その後90℃で縦横それぞれ3倍に延伸し、さらにその後220℃で15秒間熱処理し、厚さ15μmのポリエチレンテレフタート二軸延伸フィルムを得た。

【0041】このフィルムを評価したところ、透過型電子顕微鏡による二次粒子径は0.10μmであった。また、Ra=0.015μm、耐摩耗性評価A級、耐スクラッチ性評価A級であり、耐摩耗性、耐スクラッチ性に非常に優れたフィルムであった。

【0042】実施例2

ポリエチレンテレフタート組成物中のベーマイト粒子の一次粒子径、二次粒子径、添加量などを変更し、合成炭酸カルシウム粒子の代わりにエチルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの評価結果を表1に示した。このフィルムが良好な耐摩耗性、耐スクラッチ性を有していることがわかる。

【0043】実施例3

ベーマイト粒子の代わりに、一次粒子が針状で長軸100nm短軸8nmの擬ベーマイト粒子を用い実施例1と同様の方法でポリエチレンテレフタート組成物(Y)

(5)

特開平6-322243

7

)を得、二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの評価結果を表1に示した。このフィルムが良好な耐摩耗性、耐スクラッチ性を有していることがわかる。

【0044】実施例4

水酸化アルミニウム粒子を添加しない以外は、全く実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレート組成物(X)を得た。

【0045】実施例3のポリエチレンテレフタレート組成物(Y')と(Z)のブレンド物を(X)の上に溶融共押出して積層未延伸フィルムを得た。このときの押出し温度は290°Cとした。その後90°Cで縦横にそれぞれ3倍に延伸し、さらにその後220°Cで20秒間熱処理し、積層二軸延伸フィルムを得た。(X), (Y')

8

各層の厚みは、それぞれ12μm, 0.7μmであった。

【0046】このフィルムを評価したところ、表1に示すようにRa = 0.014μm、耐摩耗性評価A級、耐スクラッチ性評価A級であり、耐摩耗性、耐スクラッチ性に非常に優れたフィルムであった。

【0047】比較例1~2

粒子の種類を変更し、実施例1と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。これらのフィルムの評価結果を表2に示した。これらのフィルムは、耐摩耗性、耐スクラッチ性が満足できるフィルムではなかった。

【0048】

【表1】

(6)

特開平6-322243

9

10

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
結晶系		ペーマイト	ペーマイト	撥べーマイト	撥べーマイト
形 状		針 状	針 状	針 状	針 状
(1)	一次粒子径 (μm)	長 軸 0. 05 短 軸 0. 005	長 軸 0. 2 短 軸 0. 005	長 軸 0. 1 短 軸 0. 008	長 軸 0. 1 短 軸 0. 008
	二次粒子径 (μm)	軸 比 10	軸 比 40	軸 比 12. 5	軸 比 12. 5
	含有量 (wt %)	0. 10	0. 20	0. 14	0. 12 *
	R _a (μm)	0. 3	0. 5	0. 3	0. 3 *
(2)	組 成	合成炭酸カルシウム エチルビニルベンゼン ジビニルベンゼン共重合体	合成炭酸カルシウム 合成炭酸カルシウム	合成炭酸カルシウム 合成炭酸カルシウム	合成炭酸カルシウム 合成炭酸カルシウム
	一次粒子径 (μm)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
	含有量 (wt %)	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05 *
	フィルム 特性	R _a (μm) 耐摩耗性 耐スクランチ性	0. 015 A 級 A 級	0. 018 A 級 A 級	0. 015 A 級 A 級

* 滑層部での値

〔表2〕

10

(7)

特開平6-322243

11

12

		比較例 1	比較例 2
粒子 (1)	組成	酸化ケイ素	酸化チタン
	形状	球状	針状
	一次粒子径 (μm)	0.03	長軸 0.3 短軸 0.05 軸比 6
	二次粒子径 (μm)	0.15	1.5
	含有量 (wt%)	0.5	0.5
粒子 (2)	組成	合成炭酸カルシウム	合成炭酸カルシウム
	一次粒子径 (μm)	0.5	0.5
	含有量 (wt%)	0.05	0.05
特性	R _a (μm)	0.017	0.025
	耐摩耗性	D 級	C 級
	耐スクラッチ性	D 級	C 級

【0049】

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は、特定の水酸化アルミニウム粒子を含有し、フィルムとした場

合、耐摩耗性、耐スクラッチ性に優れた効果を発揮するため特に繰返し走行特性が要求される磁気テープ用途に適する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.